

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90885

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z
7/00	5 0 3	7/00 5 0 3
7/039	5 0 1	7/039 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平8-243240

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月13日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 木津 紀幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 平井 桂

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いる感光性平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 簡便にデジタル画像を形成することが可能で、高感度の感光性組成物を提供する。

【解決手段】 ①光酸発生剤、増感色素及び下記一般式

(1) で表される構造単位を有するビニル共重合体又

は、下記一般式(2) で表される構造単位及び一般式

(3) で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種

を有するビニル共重合体を含有する感光性組成物、及び

②光酸発生剤、増感色素及び、{メラミン-ホルムアル

デヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン-ホルムアル

デヒド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル

化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテ

ル化ユリア樹脂、ウレタンアルデヒド樹脂} から選ばれる

酸架橋性化合物を含有する感光性組成物。

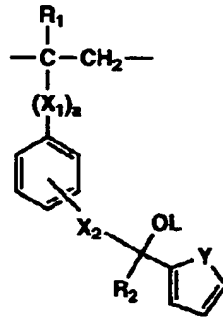
1

## 【特許請求の範囲】

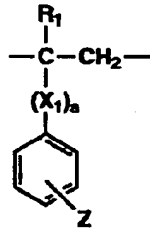
【請求項1】 光酸発生剤、増感色素及び下記一般式(1)で表される構造単位を有するビニル共重合体を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化1】

## 一般式(1)



## 一般式(2)

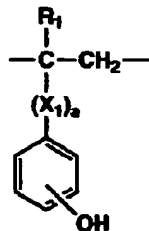


〔式中、R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>及びaは前記R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>及びaと同義であり、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基を表す。Zは-R<sub>4</sub>OH、-R<sub>4</sub>OCOR<sub>5</sub>又は-R<sub>4</sub>OR<sub>5</sub>を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基を表す。〕

【請求項3】 前記ビニル共重合体が更に下記一般式(4)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性組成物。

【化3】

## 一般式(4)



〔式中、R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>及びaは前記R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>及びaと同義である。〕

【請求項4】 光酸発生剤、増感色素及び、(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタンアルデヒド樹

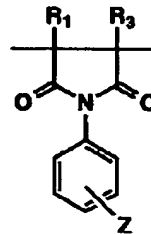
2

\*〔式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。X<sub>1</sub>は-C(ONH)-、-CO<sub>2</sub>-又は-O-を表し、aは0又は1である。X<sub>2</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を表し、nは1～20である。Yは-O-、-S-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、Lは水素原子、アセチル基又はトポキシカルボニル基を表す。〕

10 【請求項2】 光酸発生剤、増感色素及び、下記一般式(2)で表される構造単位及び下記一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル共重合体を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化2】

## 一般式(3)



※脂〕から選ばれる酸架橋性化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

30 【請求項5】 アルカリ可溶性のフェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の感光性組成物。

【請求項6】 前記増感色素が赤外領域に吸収を有することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の感光性組成物。

【請求項7】 親水性表面を有する支持体の該親水性表面上に請求項1乃至6に記載の感光性組成物からなる感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は新規な感光性組成物及びそれを用いる感光性平版印刷版材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光の照射によって酸を発生する酸発生剤(以下、光酸発生剤とも言う。)と該酸により架橋し得る化合物(以下、酸架橋性化合物とも言う。)とを含有する感光層を有する画像形成材料が知られており、米国特許第5,340,669号には赤外吸収色素、酸発生剤、ノボラック樹脂及びレゾール樹脂を含有する感光性組成物を用い、半導体レーザー等による赤外線

と簡便にデジタル画像を形成することが可能となるものの感度が未だ十分とは言えなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、簡便にデジタル画像を形成することが可能で、高感度の感光性組成物を提供することにある。

【0004】

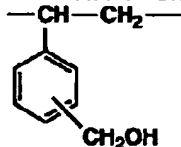
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

① 光酸発生剤、増感色素及び前記一般式(1)で表される構造単位を有するビニル共重合体又は、前記一般式(2)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル共重合体を含有する感光性組成物、これらビニル共重合体が更に前記一般式(4)で表される構造単位を有すること、

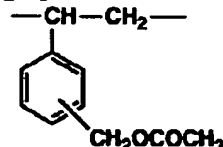
② 光酸発生剤、増感色素及び、{メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタンアルデヒド樹脂}から選ばれる酸架橋性化合物を含有する感光性組成物、①、②の感光性組成物がアルカリ可溶性のフェノール樹脂を含有すること、増感色素が赤外領域に吸収を有すること、及び、

③ 親水性表面を有する支持体の該親水性面上に前記感光性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版材料、によって達成される。

【0005】以下、本発明について項目毎に詳述する。\*



又は



【0011】を構造単位として有するものである。

【0012】一般式(1)で表される構造単位を有するビニル共重合体又は、一般式(2)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル共重合体を更に有することが好ましい一般式(4)で表される構造単位として好ましくは、aが0又はX<sub>1</sub>として-CONH-を有するものである。

【0013】一般式(1)で表される構造単位又は、一般式(2)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位と、一般式(4)で表される構造単位との比率は10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、更には40:60~60:40である。

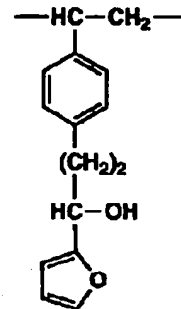
【0014】一般式(1)で表される構造単位を有するビニル共重合体又は、一般式(2)で表される構造単位※50

\*【0006】《感光性組成物》本発明の感光性組成物は、酸架橋性化合物として、一般式(1)で表される構造単位又は、一般式(2)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル重合体か、{メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタンアルデヒド樹脂}から選ばれる樹脂を含有することを特徴とする。

【0007】本発明において、一般式(1)で表される構造単位として好ましいものは下記の構造で表される。

【0008】

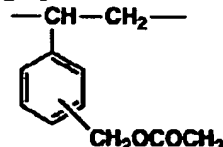
【化4】



【0009】又、一般式(2)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル共重合体として好ましくは、

【0010】

【化5】



※及び一般式(3)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を有するビニル共重合体は、その他従来公知のその他の構造単位を有することができる。

【0015】メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、常法に従ってメラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られる。アルキルエーテル化メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られたメチロールメラミンをアルコールでアルキルエーテル化して得られる。アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、保存安定性が良好なことからヘキサアルキルエーテル化メラミンを主成分とするメラミン樹脂が好ましく、中でもヘキサメチルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。

【0016】メラミン-ホルムアルデヒド樹脂のメラミンに代えてメラミン系化合物であるアセトグアナミン、

5

ベンゾグアナミン等とホルムアルデヒドとを同様に反応させて得られる樹脂を用いることもできる。アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂は、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメラミンの代わりにベンゾグアナミンを用いて容易に合成することができる。アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂としては、保存安定性が良好なことからテトラアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましく、中でもテトラメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。

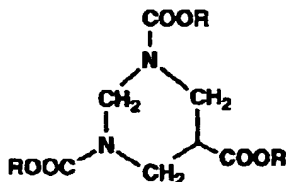
【0017】ユリア樹脂は、常法に従って尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られる。アルキルエーテル化ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られたメチロール尿素をアルコールでアルキルエーテル化して得られる。アルキルエーテル化ユリア樹脂としては、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物のアルキルエーテル化合物が好ましく、更に好ましくはトリメチロール尿素のアルキルエーテル化合物が挙げられる。

【0018】ユリア樹脂の尿素の代わりに、尿素系化合物であるグリコールウリル、ウロン系化合物、メチレン尿素、アロピレン尿素等の環状尿素化合物等とホルムアルデヒドを同様の方法で反応して得た樹脂を用いることもできる。

【0019】ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂としては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0020】

【化6】



【0021】〔式中、Rは水素原子又はアルキル基を表す。〕以下に具体的な合成例として、後述の実施例にて用いる酸架橋性化合物の合成例を示す。

【0022】《酸架橋性化合物Aの合成》温度計、還流冷却管、攪拌装置、窒素導入管を備えた500mlの4つ首フラスコ中に、アセトン100ml、メタノール100mlの混合溶媒を入れ、高分子化合物を構成する化合物として4-(3-フリル-3-ヒドロキシプロピル)スチレン(FHPSt)96.13g(0.50モル)、4-ヒドロキシスチレン(4-HySt)54.07g(0.50モル)を溶解した。更に、重合反応開始剤として、アゾイソブチロニトリル2.46g(0.015モル)を溶解させ、窒素気流下で攪拌しながら6時間還流させた。最後に、反応停止剤としてヒドロキノン0.050gを投入し反応を終了させた。

【0023】反応終了後、反応液を室温まで冷却し、水5l中に投じて酸架橋性化合物Aを得た。得られた化合

6

物の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、アルラン標準、N,N-ジメチルホルムアミド溶媒で測定したところ72,000であった。

【0024】《酸架橋性化合物Bの合成》高分子化合物を構成する化合物としてFHPSt76.90g(0.40モル)、4-HySt21.63g(0.20モル)、メチルメタクリレート(MMA)15.02g(0.15モル)、アクリロニトリル(AN)10.61g(0.20モル)、メタクリル酸(MAA)4.30g(0.05モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Bを得た。重量平均分子量は58,000であった。

【0025】《酸架橋性化合物Cの合成》高分子化合物を構成する化合物としてFHPSt76.90g(0.40モル)、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド(HyPMA)35.44g(0.20モル)、MMA15.02g(0.15モル)、AN10.61g(0.20モル)、MAA4.30g(0.05モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Cを得た。重量平均分子量は52,000であった。

【0026】《酸架橋性化合物Dの合成》高分子化合物を構成する化合物として4-ビニルベンジルアルコール48.87g(0.40モル)、MMA30.03g(0.30モル)、AN13.27g(0.25モル)、MAA4.30g(0.05モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Dを得た。重量平均分子量は58,000であった。

【0027】《酸架橋性化合物Eの合成》高分子化合物を構成する化合物として4-ビニルベンジルアセテート70.49g(0.40モル)、MMA30.03g(0.30モル)、AN13.27g(0.25モル)、MAA4.30g(0.05モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Eを得た。重量平均分子量は59,000であった。

【0028】《酸架橋性化合物Fの合成》高分子化合物を構成する化合物として4-ビニルベンジルアセテート70.49g(0.40モル)、4-HySt43.26g(0.40モル)、AN7.96g(0.15モル)、MAA4.30g(0.05モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Fを得た。重量平均分子量は62,000であった。

【0029】《酸架橋性化合物Gの合成》高分子化合物を構成する化合物として4-ヒドロキシメチル-N-フェニルマレイミド71.67g(0.40モル)、AN15.92g(0.30モル)、MMA25.83g(0.30モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Gを得た。重量平均分子量は65,000であった。

7

【0030】《酸架橋性化合物Hの合成》高分子化合物を構成する化合物として4-ヒドロキシメチル-N-フェニルマレイミド53.75g(0.30モル)、AN10.61g(0.20モル)、MMA17.22g(0.20モル)、4-HySt32.44g(0.30モル)を用いた以外は酸架橋性化合物Aの合成と同様にして酸架橋性化合物Hを得た。重量平均分子量は63,000であった。

【0031】本発明に用いられる光酸発生剤としては、例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムの $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 等の塩、トリアジン系やオキサジアゾール系の有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属等を使用することができ、原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物で、光酸発生剤として使用することができる。前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例は米国特許第3,515,552号、同3,536,489号及び同3,779,778号及び西ドイツ国特許公開第2,243,621号に記載されているものが挙げら

8

れ、又、例えば西ドイツ国特許公開第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。

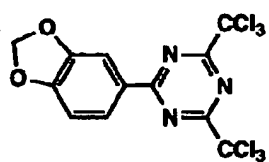
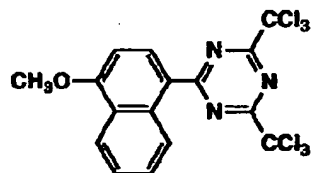
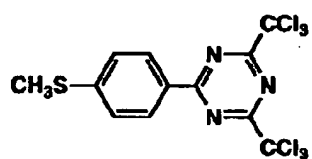
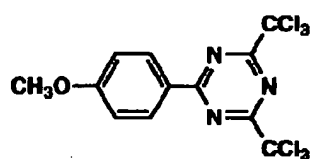
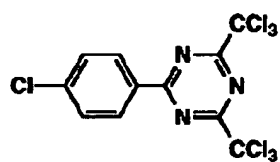
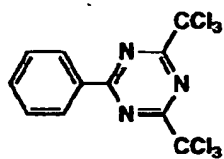
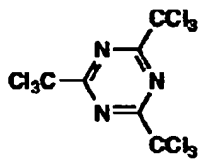
【0032】更に特開昭54-74728号、同55-24113号、同55-77742号、同60-3626号、同60-138539号に記載の例えば2-トリクロメチル-5-[ $\beta$ (2-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール等の2-ハロメチル-1,3,4-オキサジアゾール系化合物を使用することができる。又、特開昭56-17345号に記載のもの、特開昭50-36209号に記載の $\alpha$ -ナフトキノンジアジト-4-スルホン酸ハロゲンニドも用いることができる。

【0033】本発明において、特に好ましい酸発生剤は、トリアジン系又はオキサジアゾール系のトリハロゲン化メチル基を有する有機ハロゲン化物である。

【0034】以下に好ましい酸発生剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0035】

【化7】



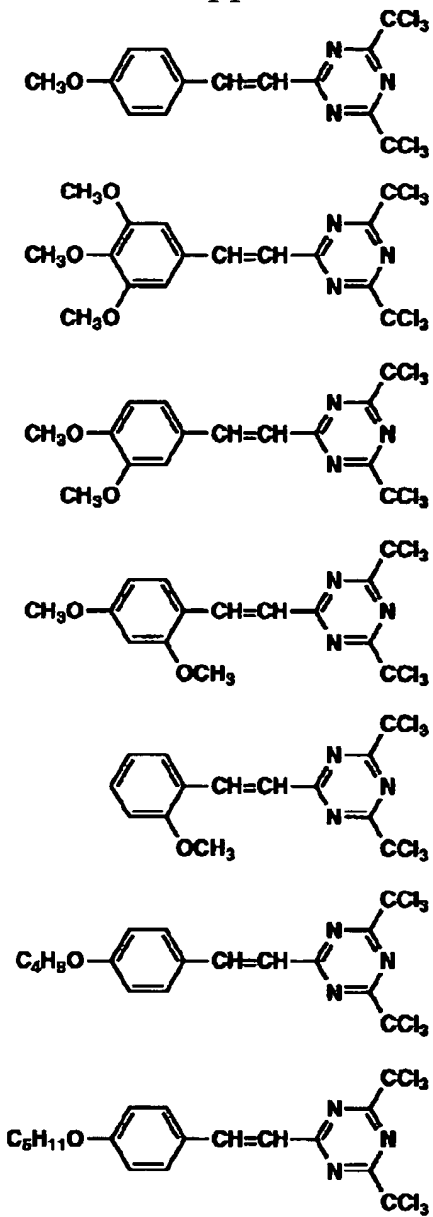
【0036】

【化8】

(7)

特開平10-90885

11



【0037】

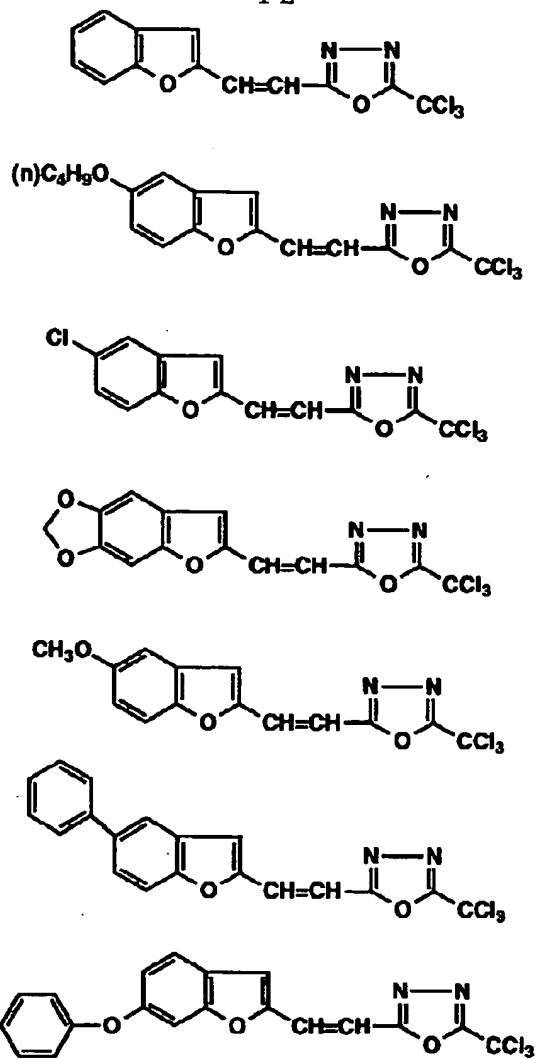
【化9】

12

10

20

30



【0038】

【化10】

(8)

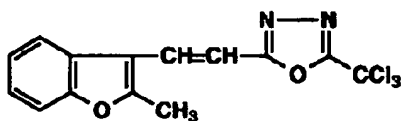
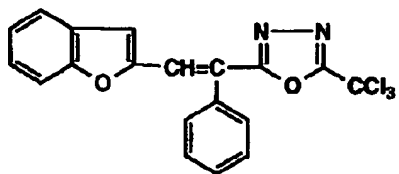
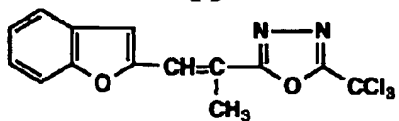
特開平10-90885

14

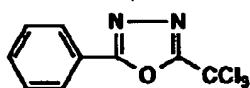
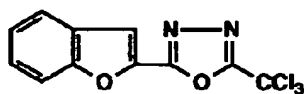
【0039】

【化11】

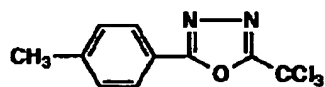
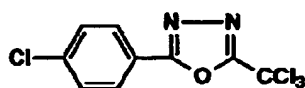
13



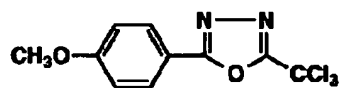
10



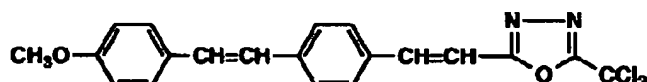
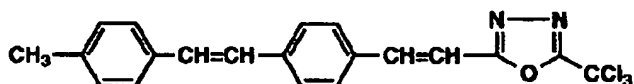
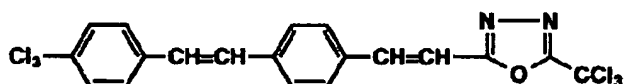
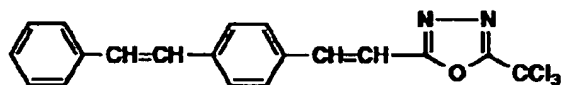
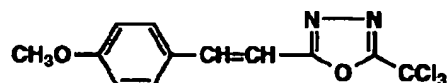
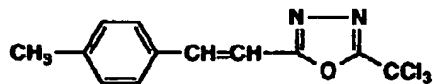
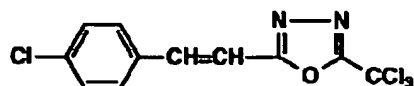
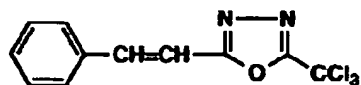
20



30







【0040】光酸発生剤の使用量は、その化学的性質及び感光性組成物の組成や物性によって広範囲に変えることができるが、感光性組成物の固形分の全重量に対して約0.1～約20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2～10重量%の範囲である。

【0041】本発明の感光性組成物に用いられる増感色素としては、波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素が好ましい。特に好ましい増感色素は700～850nmに吸収ピークを有し、ピークでのモル吸光係数εが10<sup>5</sup>以上である赤外吸収色素である。

【0042】上記赤外吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フクロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、チオピリリウム系色素、ジチオール金属錯体系色素、アン\*

30\*トラキノ系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間CT色素等が挙げられる。

【0043】また、上記赤外吸収色素として、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。

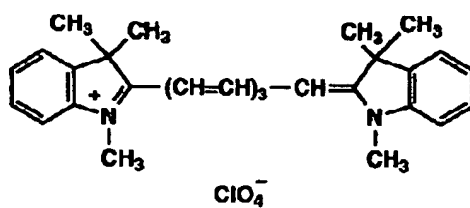
40 【0044】本発明に好ましく用いられる赤外吸収色素の代表的具体例を以下に挙げるがこれらに限定されない。

【0045】

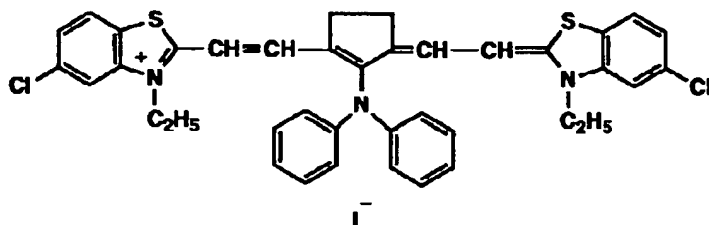
【化12】

17  
IR1

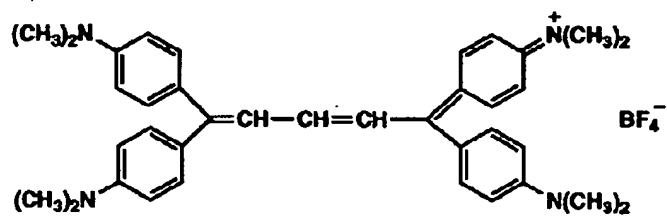
18



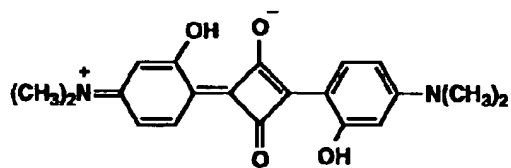
IR2



IR3



IR4

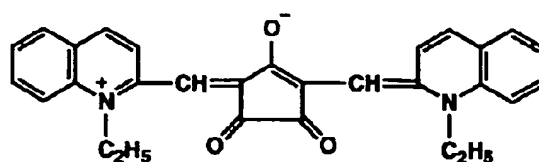


【0046】

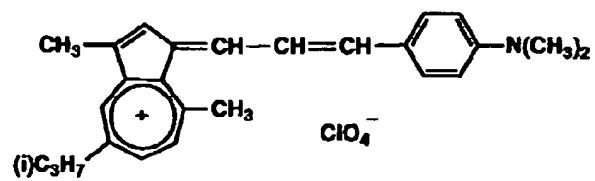
\* \* 【化13】

19  
IR5

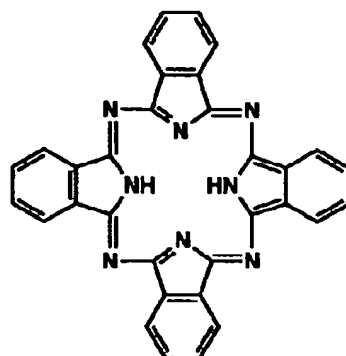
20



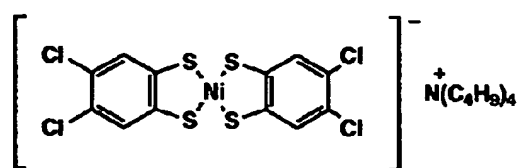
IR6



IR7



IR8



【0047】

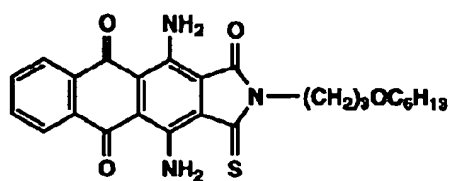
\* \* 【化14】

(12)

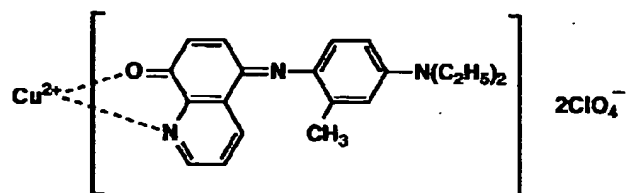
特開平10-90885

21  
IR9

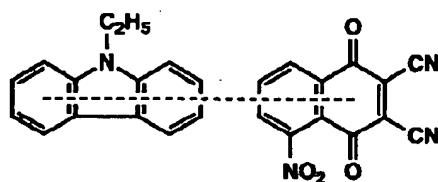
22



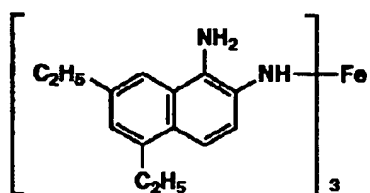
IR10



IR11

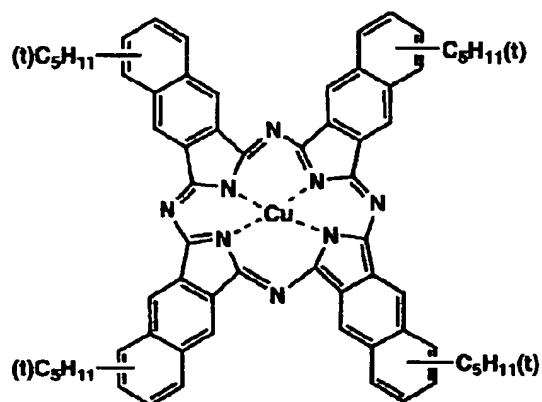


IR12



【0048】

\* \* 【化15】



【0049】

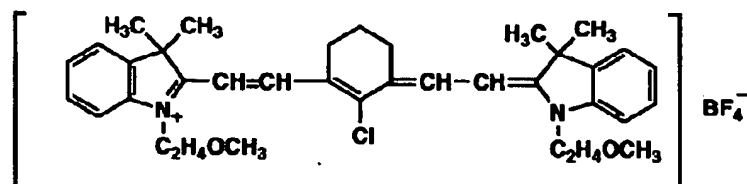
\* \* 【化16】

IR17

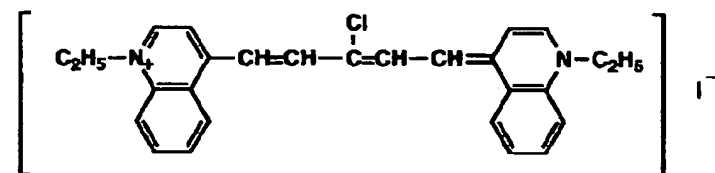
Chemical structure of IR17, a photoconductor. The structure is shown within brackets, indicating it is a cation. It features a central trans-stilbene core (C=CH-CH=CH-C). The left carbon of the core is bonded to two phenyl rings, each substituted with a diethylamino group (H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. The right carbon is bonded to a phenyl ring substituted with a diethylamino group (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) and a quinonoid ring with a positive charge on the nitrogen atom (N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). To the right of the brackets is a BF<sub>4</sub><sup>-</sup> counterion.

IR18<sup>27</sup>

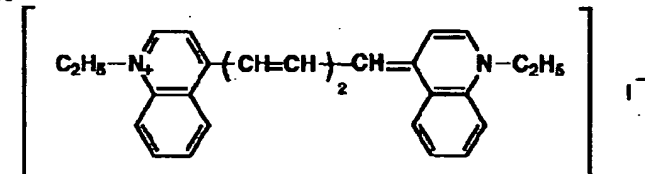
28



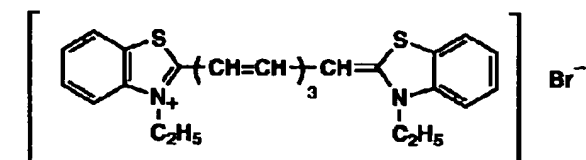
IR19



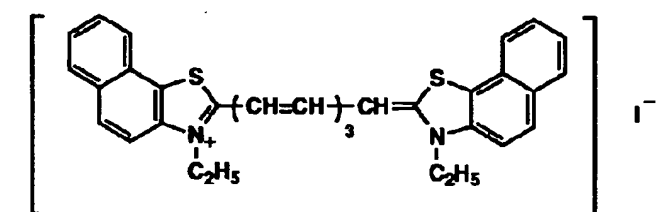
IR20



IR21

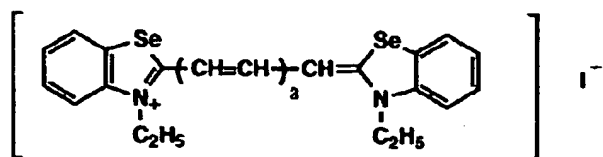


IR22

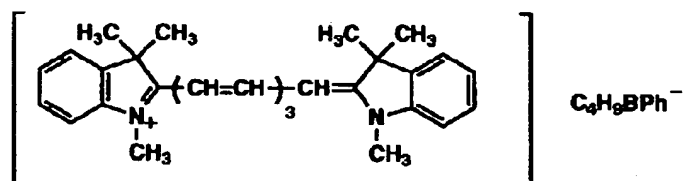


IR23<sup>29</sup>

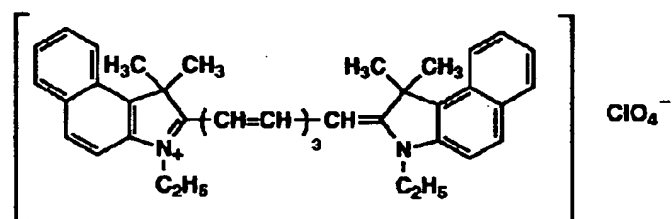
30



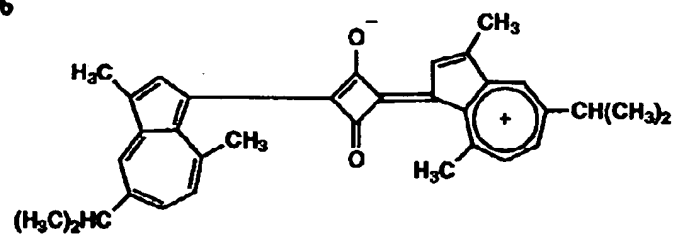
IR24



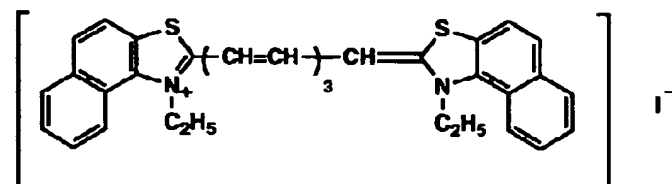
IR25



IR26



IR27



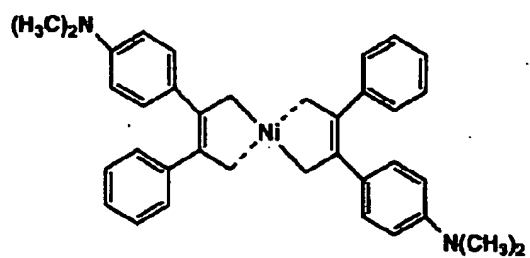


(17)

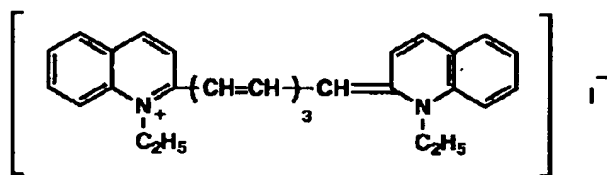
特開平10-90885

31  
IR28

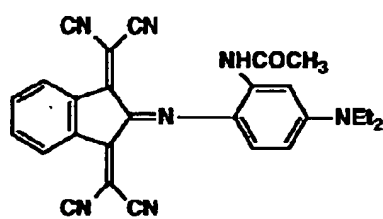
32



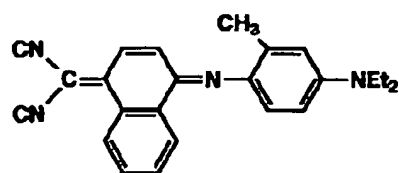
IR29



IR30



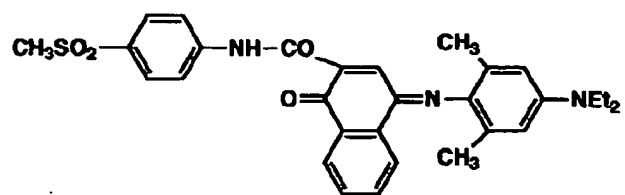
IR31



【0053】

\* \* 【化20】

34



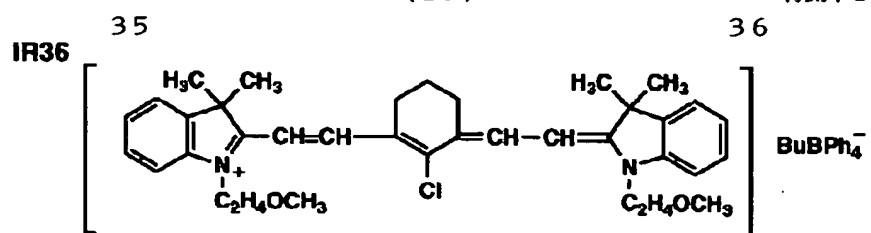
Chemical structure of the copper complex of ligand 2. The ligand is a 4-(4-dimethylaminophenyl)-2-quinolinecarboxylic acid derivative. The quinoline ring has a carboxylic acid group at position 2 and a 4-dimethylaminophenyl group at position 4. The copper ion (Cu) is coordinated to the nitrogen of the quinoline ring and the oxygen of the carboxylic acid group. The counterion is  $(\text{ClO}_4)_2$ . The structure is shown within brackets with a subscript 2.

Cc1c(C)cc(NC2C(=O)c3c(C)c4c(C2=O)n(c5ccccc5)n4)c(C)c1

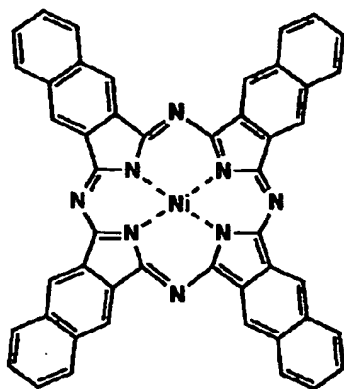
\* \* 【化21】

(19)

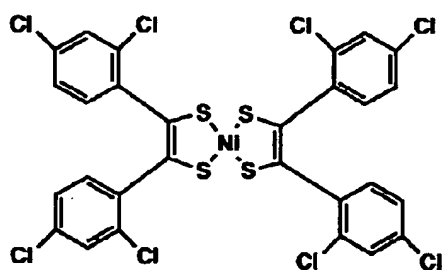
特開平10-90885



IR37



IR38

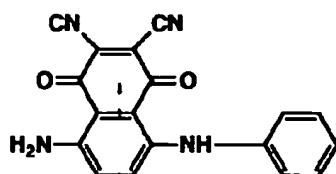


【0055】

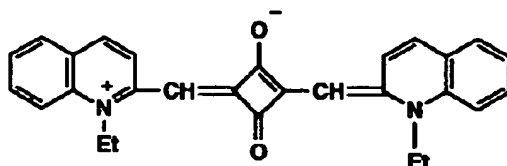
\* \* 【化22】

37  
IR39

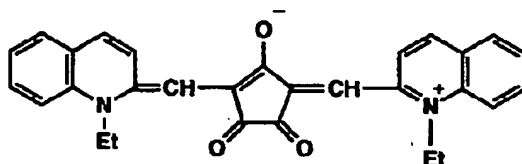
38



IR40



IR41



【0056】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもできる。

【0057】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20

三井東圧：KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノン系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）

大日本インキ化学：Fastogen blue8120

みどり化学：MI，R-101，1011，1021  
その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フィルム等の各社からも市販されている。

【0058】《感光性平版印刷版材料》本発明の感光性平版印刷版材料の感光層は本発明の感光性組成物を塗設して形成するものであり、結合剤を用いることができる。結合剤として例えば高分子量結合剤を用いることができる。高分子量結合剤としては、例えばノボラック樹

30 \*脂やヒドロキシスチレン単位を有する重合体等、アルカリ可溶性のフェノール樹脂が好ましい。

【0059】ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号に記載のフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号に記載の、p-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂等が挙げられる。

40 【0060】ヒドロキシスチレン単位を有する重合体としては、例えば特公昭52-41050号に記載のポリヒドロキシスチレンやヒドロキシスチレン共重合体等を挙げることができる。

【0061】更に、感光層の感脂性を向上するために、特開昭50-125806号に記載の炭素数3～15のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合物、トープチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等、親油性の樹脂を添加することができる。また感光層には必要に応じて、上記以外の色素、顔料、増感剤等を含ませることができる。

【0062】本発明の感光性組成物を塗布する際は、各成分を溶解する溶媒を用いることができ、プロピレン

リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは2種以上混合して使用する。

【0063】塗布方法は、従来公知の、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ローラー塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、感光性平版印刷版材料についていえば固形分として0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0064】感光層を設ける親水性支持体は、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。感光性平版印刷版材料に適用するとき、支持体として、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理等が施されているアルミニウム板を用いることが好ましい。

【0065】砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、パフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組合わせて用いることができる。

【0066】電解によりエッチングするには、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴を用いて行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

【0067】陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化被膜量は1~50mg/dm<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは10~40mg/dm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは25~40mg/dm<sup>2</sup>である。陽極酸化被膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸溶液(リン酸85%液:35ml、酸化クロム(IV):20gを1lの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被膜溶解前後の重量変化測定から求められる。

【0068】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例と\*

〈感光性組成物塗布液-1〉

\*として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

【0069】本発明の感光性平版印刷版材料が赤外吸収色素を含有する場合には波長700nm以上の光源を用いて画像露光を行う。光源としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。出力は50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

【0070】本発明の感光性平版印刷版材料は、赤外露光した後、現像前に画像の耐久性を向上させるために加熱処理を施してもよい。処理は50~150℃程度、好ましくは80~120℃で30秒~5分、好ましくは1~3分行う。

【0071】本発明の感光性平版印刷版材料の現像に用いられる現像液としては、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる前記アルカリ金属塩の濃度は0.05~20重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは、0.1~10重量%である。

【0072】現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶剤を加えることができる。有機溶剤としては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジンアルコール、n-プロピルアルコール等が有用である。

【0073】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0074】実施例1

(支持体の作成) 厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を3%JIS3号珪酸ナトリウム水溶液中で脱脂処理を行った後、1%塩酸水溶液中で温度;25℃、電流密度;80A/dm<sup>2</sup>、電気量;400C/dm<sup>2</sup>の条件で電解エッチング処理を行った。水洗後、30%硫酸溶液中で陽極酸化処理を行って3g/m<sup>2</sup>の皮膜を設け、更に、85℃の0.5%珪酸ナトリウム水溶液で20秒間、親水処理を行い、感光性平版印刷版材料用のアルミニウム支持体を作製した。

【0075】(感光性平版印刷版材料の作成) アルミニウム支持体に下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥して、膜厚2.0mg/dm<sup>2</sup>の感光層を形成した。

【0076】

41	42
酸架橋性化合物A	45g
ノボラック樹脂	45g
〔フェノール／m-クレゾール／p-クレゾール：モル比5／57／38 重量 平均分子量3700〕	
S-トリアジン	8g
赤外吸収色素	2g
〔日本化薬（株）製：CY-10〕	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	150ml
メチルエチルケトン	50ml

〈感光性組成物塗布液-2〜8〉酸架橋性化合物Aに代えて同架橋B〜Hを用いた以外は同様にして感光性組成物塗布液-2〜8を調製した。

【0077】〈感光性組成物塗布液-9〉酸架橋性化合物としてアルキルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂〔三和ケミカル（株）製：ニカラックMW-30〕を用いた以外は同様にして感光性組成物塗布液-9を調製した。

【0078】〈感光性組成物塗布液-10〉酸架橋性化合物としてレゾール樹脂〔ユニオンカーバイド社製：B\*

〈現像液組成〜pH12.7〉

A珪酸カリウム	1160g
水酸化カリウム	133g
純水	5133ml

（耐刷力の評価）各感光性平版印刷版材料に前述の赤外線レーザーを用いて算出したエネルギー量でパターン露光し、必要に応じて加熱処理を施し同様に浸漬して現像した。ハイデル社製印刷機：GTOと東洋インキ（株）※

10\*SK-5928〕を用いた以外は同様にして感光性組成物塗布液-10を調製した。

【0079】（感度の評価）作成した感光性平版印刷版材料-1〜10の各々に、発振波長830nm、500mWの赤外線レーザーを用いてパターン露光を行い、30℃の下記組成の現像液に30秒間浸漬した結果から、露光部が硬化して現像液に溶解しないのに必要なエネルギー量、加熱処理条件を算出した。

【0080】

※製印刷インキ：ハイエコー紅を用いて印刷を行い、印刷物に欠陥が発生するまでの枚数で評価した。

【0081】結果を以下に示す。

【0082】

	露光エネルギー量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	加熱処理	印刷枚数 (枚)	備考
材料-1	100	100℃、30秒	100,000	本発明
材料-2	100	無し	95,000	本発明
材料-3	100	無し	120,000	本発明
材料-4	120	100℃、30秒	80,000	本発明
材料-5	120	100℃、30秒	85,000	本発明
材料-6	120	無し	95,000	本発明
材料-7	100	100℃、30秒	150,000	本発明
材料-8	100	無し	150,000	本発明
材料-9	150	100℃、30秒	85,000	本発明
材料-10	180	100℃ 60秒	70,000	比較

【0083】

40★るデジタル露光が可能な感光性組成物を得ることができ

【発明の効果】本発明により、感度に優れ、赤外線によ★る。